



⑮ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 101 04 070 A 1**

⑤ Int. Cl. 7:
C 08 L 33/06
C 08 G 59/20
C 08 K 3/08
C 08 L 63/00
B 01 J 31/06
C 07 C 5/02

⑳ Aktenzeichen: 101 04 070.9
㉑ Anmeldetag: 29. 1. 2001
㉒ Offenlegungstag: 2. 8. 2001

DE 101 04 070 A 1

⑥⑥ Innere Priorität:
100 04 043. 8 31. 01. 2000

⑦① Anmelder:
Mecking, Stefan, Dr., 79110 Freiburg, DE

⑦② Erfinder:
Mecking, Stefan, Dr., 79110 Freiburg, DE; Mülhaupt,
Rolf, Prof. Dr., 79117 Freiburg, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- ⑤④ Metallhaltige Assoziante aus Glycidol-Polymerisaten
⑤⑦ Beschrieben werden metallhaltige Assoziante aus statisch verzweigten Glycidol-Polymerisaten mit einem mittleren Molekulargewicht M_w von 200 bis 30000 und einem Verzweigungsgrad von 15 bis 85 %, in denen 20 bis 95 Mol-% der Hydroxylgruppen mit C_{4-30} -Fettsäuren verestert sind, mit Übergangsmetallen der Gruppen VIB, VIIB, VIII, IB oder IIB des Periodensystems der Elemente oder Salzen, Komplexen oder Oxiden davon.

DE 101 04 070 A 1

DE 101 04 070 A 1

1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft metallhaltige Assoziate aus statistisch verzweigten Glycidol-Polymerisaten, deren Herstellung und ihre Verwendung als Hydrierkatalysatoren sowie ein Hydrierverfahren.

In den letzten Jahren wurden Dendrimere intensiv erforscht, da sie sehr ungewöhnliche Eigenschaften aufweisen, wie etwa den topologischen Einschluß von verschiedenartigen Gastmolekülen. Dendrimere mit amphiphiler Kern-Schale-Struktur konnten micellartige Eigenschaften aufweisen. Die Herstellung von Dendrimern ist jedoch sehr aufwendig, da eine Vielzahl von Verfahrensschritten nacheinander wiederholt ausgeführt werden muß. Unter anderem aus diesem Grund haben Dendrimere bislang keine große technische Bedeutung erlangt.

Hyperververzweigte Polymere, die in einem Reaktionsschritt aus Monomeren mit AB_n -Struktur herstellbar sind und damit im Unterschied zu Dendrimern statistisch verzweigt sind, werden aufgrund ihrer breiten Molekulargewichtsverteilung als wenig definiert angesehen. Dies kann auf die bisher allgemein verwendete Stufenwachstumsstrategie bei der Synthese zurückgeführt werden. Zudem zeigen hyperververzweigte Polymere eine statistische Verteilung ihrer funktionellen Gruppen über die gesamte globuläre Struktur. Vor kurzem wurde über die erste kontrollierte, auf einem Kettenmechanismus basierende Synthese von hyperververzweigten Polymeren auf der Grundlage der anionischen Ringöffnungs-Verzweigungs-Polymerisation (ROMBP) von Glycidol berichtet, siehe *Macromolecules* 1999, 32, Seiten 4240-4246 und *C & EN*, September 1999, Seiten 37-39. Die erhaltenen Polyglycerine können hinsichtlich ihrer Kernfunktionalität und ihres Molekulargewichts über das eingesetzte Monomer/Initiator-Verhältnis maßgeschneidert werden. Aufgrund des quasi-lebenden Polymerisationsmechanismus zeigen diese aliphatischen Polyetherpolyole eine bislang nicht bekannte enge Polydispersität.

Die erhaltenen Glycidol-Polymerisate lassen sich mit Fettsäuren verestern, wodurch amphiphile Glycidol-Polymerisate erhalten werden. Die Herstellung derartiger modifizierter Glycidol-Polymerisate und ihre Beladung mit organischen Farbstoffmolekülen sind in *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1999, Seiten 3552-3758 beschrieben.

Die Hydrierung olefinisch oder acetylenisch ungesättigter Verbindungen wird häufig durch Umsetzung mit Wasserstoff in Gegenwart von Katalysatoren durchgeführt, die als katalytisch aktive Metalle Übergangsmetalle aufweisen. Nicht jedes Katalysatorsystem ist dabei für die unterschiedlichen Hydrieraufgaben gleich gut geeignet. Es besteht weiterhin eine Nachfrage nach neuen Katalysatorsystemen für die Hydrierung von olefinisch oder acetylenisch ungesättigten Verbindungen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung neuer Katalysatoren, die für die Hydrierung olefinisch oder acetylenisch ungesättigter Verbindungen eingesetzt werden können.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch metallhaltige Assoziate aus statistisch verzweigten Glycidol-Polymerisaten mit einem mittleren Molekulargewicht M_w von 200 bis 30.000 und einem Verzweigungsgrad von 15 bis 85%, in denen 20 bis 95 mol-% der Hydroxylgruppen mit C_{4-30} -Fettsäuren verestert sind, mit Übergangsmetallen der Gruppen VIB, VIIB, VIII, IB oder IIB des Periodensystems der Elemente oder Salzen, Komplexen oder Oxiden davon.

Es wurde erfindungsgemäß gefunden, daß aus den seit kurzem bekannten statistisch verzweigten Glycidol-Polymerisaten, die mit Fettsäuren verestert sind, metallhaltige Assoziate zugänglich sind, die katalytische Eigenschaften

2

aufweisen. In diesen metallhaltigen Assoziaten sind die Übergangsmetalle oder Salze, Komplexe oder Oxide davon fest an die Polymerstruktur gebunden, so daß sie beispielsweise durch Auswaschen nicht entfernt werden. Die genaue Art der Anbindung oder Assoziierung der Übergangsmetalle oder Salze oder Oxide davon ist nicht bekannt. Es wird davon ausgegangen, daß die Metalle, deren Salze oder Oxide mit den im Polymerisat vorliegenden freien Hydroxylgruppen wechselwirken, wodurch eine stabile Assoziierung erreicht wird.

Die zur Herstellung der metallhaltigen Assoziate eingesetzten Veresterungsprodukte der statistisch folgeverzweigten Glycidol-Polymerisate sind an sich bekannt und in der eingangs zitierten Literatur beschrieben. Für die Herstellung und Eigenschaften der veresterten Glycidol-Polymerisate kann daher auf diese Schriften verwiesen werden.

Die zur Veresterung eingesetzten statistisch verzweigten Glycidol-Polymerisate weisen ein mittleres Molekulargewicht M_w im Bereich von 200 bis 30.000, vorzugsweise 500 bis 10.000, insbesondere 1000 bis 7000 auf. Dabei haben sie vorzugsweise eine schmale Molekulargewichtsverteilung. Bevorzugt weisen sie eine Polydispersität M_w/M_n von weniger als 2, besonders bevorzugt von weniger als 1,8 auf. Bevorzugt liegt die Polydispersität im Bereich von 1,05 bis 1,8, insbesondere 1,2 bis 1,7, speziell 1,3 bis 1,6.

Der Verzweigungsgrad des statistisch verzweigten Glycidol-Polymerisats beträgt 15 bis 85%, vorzugsweise 30 bis 80%, insbesondere 40 bis 70%, beispielsweise bestimmbar über ^{13}C -NMR. Der wie in *Macromolecules*, Band 32, Nr. 13, 1999, Seiten 4240 bis 4246 definierte Verzweigungsgrad DB beträgt vorzugsweise 40 bis 75, besonders bevorzugt 45 bis 70, insbesondere 50 bis 62. Zum Vergleich beträgt der Verzweigungsgrad DB 0 für lineare Strukturen und 1 für ein perfektes Dendrimer.

Das statistisch verzweigte Glycidol-Polymerisat ist vorzugsweise ausgehend von aliphatischen Polyolen mit mindestens zwei Hydroxylgruppen oder Aminoverbindungen mit mindestens einer Aminogruppe aufgebaut. Besonders bevorzugt weisen die Polyole 2 bis 5 Hydroxylgruppen auf. Beispiele geeigneter aliphatischer Polyole sind 1,1,1-Tris(hydroxymethyl)propan (TMP) und Neopentylglycol (NPG). Diese Polyole bilden den Kern der Glycidol-Polymerisate. Die geeigneten Aminoverbindungen weisen vorzugsweise 1 bis 5 Aminogruppen $-NH_2$ oder $-NHR$ mit R vorzugsweise C_{1-12} Alkyl oder Aryl auf, wobei mindestens zwei an Stickstoff gebundene Wasserstoffatome vorliegen sollten. Zum Starten der anionischen Polymerisation von Glycidol wird ein Teil der Hydroxylgruppen im Polyol in das entsprechende Alkoxid überführt, beispielsweise durch Umsetzung mit Kaliummetholat und nachfolgende Entfernung von überschüssigem Methanol. Vorzugsweise werden 3 bis 30% der Hydroxylgruppen, besonders bevorzugt 5 bis 15 der Hydroxylgruppen in das Alkoxid überführt. In den nachfolgenden Kettenverlängerungsschritten reagiert dieser Alkoxidinitiator mit dem Epoxidring von Glycidol. Nach jedem Polymerisationsschritt stellt sich ein schnelles Gleichgewicht zwischen den unterschiedlichen möglichen Alkoxidpositionen ein. Durch ein geeignetes Verhältnis von Monomer zu Initiator kann das Molekulargewicht gezielt eingestellt werden. Vorzugsweise wird die anionische Polymerisation unter langsamer Monomierzugabe durchgeführt, um Zyklisierungsreaktionen zu minimieren. Die Monomierzugabe kann in verdünnter Form als Lösung erfolgen, oder in unverdünnter Form. Bei dem Einsatz in verdünnter Form kann das eingesetzte Lösungsmittel kontinuierlich abdestilliert werden. Ein geeignetes Lösungsmittel zur Verdünnung des Monomeren ist z. B. Tetrahydrofuran. Bevorzugt erfolgt die Monomierzugabe in unverdünnter Form. Eine kontrol-

DE 101 04 070 A 1

3

lierte langsame Monomerzugabe in unverdünnter Form kann beispielsweise durch eine entsprechende Präzisionspumpe, z. B. eine Membranpumpe oder eine sogenannte Spritzenpumpe, gewährleistet werden. Die erfindungsgemäß eingesetzten Glycidol-Polymerisate weisen damit neben dem Kern vorzugsweise ausschließlich polymerisierte Glycidoleinheiten auf. Gegebenenfalls können kleinere Mengen an Comonomeren wie Propylenoxid eingesetzt werden, z. B. bis 10 mol-%. Geeignete Comonomere sind Ethylenoxid, Propylenoxid, Butenoxid, Butadienmonoxid, Hexenoxid, Styroloxid, Cyclohexenoxid, Cyclopentenoxid, Hexadecenoxid, Benzylloxiran, Allylglycidylether, Isopropylglycidylether, Phenylglycidylether, Benzylglycidylether, Nonylphenylglycidylether, Octylglycidylether, Decylglycidylether, Methylglycidylether sowie deren Mischungen. Der Gesamtanteil an Comonomer beträgt maximal 50 mol-%. In einer bevorzugten Ausführungsvariante wird ein Gesamtanteil von 5 bis 30 mol-% Comonomer eingesetzt.

Die statistisch verzweigten Glycidol-Polymerisate werden sodann amphiphil modifiziert. Bevorzugt erfolgt dies durch Umsetzung, speziell Veresterung mit hydrophoben Substanzen. Besonders bevorzugt werden nach der Herstellung der statistisch verzweigten Glycidol-Polymerisate werden die in ihnen vorliegenden Hydroxylgruppen teilweise mit C₄₋₃₀-Fettsäuren verestert. Bevorzugt werden C₆₋₂₄-Fettsäuren, insbesondere C₈₋₁₆-Fettsäuren eingesetzt. Die Fettsäuren können dabei linear oder verzweigt sein und eine oder mehrere Doppel- oder Dreifachbindungen aufweisen. Bevorzugt werden lineare Fettsäuren eingesetzt, die keine Doppel- oder Dreifachbindungen aufweisen.

Die Umsetzung der Hydroxylgruppen mit den Fettsäuren kann durch direkte Umsetzung in Gegenwart eines Veresterungskatalysators erfolgen. Es können auch reaktive Derivate der Fettsäuren eingesetzt werden, beispielsweise die Säurechloride.

Erfindungsgemäß werden 20 bis 95 mol-%, vorzugsweise 30 bis 80 mol-%, insbesondere 40 bis 70 mol-% der Hydroxylgruppen verestert. Die Veresterungsbedingungen sind beispielsweise in der vorliegenden zitierten Literatur Angew. Chem. beschrieben. Die Veresterungsprodukte zeigen den Ausgangsverbindungen vergleichbare Polydispersitäten.

Die erhaltenen veresterten Glycidol-Polymerisate sind Polyglycerine mit apolarer Hülle. Die innere Sphäre der Moleküle bleibt aufgrund der verbleibenden Hydroxylgruppen stark hydrophil, während sich eine hydrophobe apolare Hülle ergibt.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen metallhaltigen Assoziate erfolgt nach dem

(1) Verestern der statistisch folgeverzweigten Glycidol-Polymerisate mit C₄₋₃₀-Fettsäuren oder deren reaktiven Derivaten ein

(2) Vermischen einer Lösung der veresterten Glycidol-Polymerisate aus Stufe (1) mit den Übergangsmetallen oder deren Salzen, Komplexen oder Oxiden.

Das Molverhältnis von Hydroxylgruppen zu Übergangsmetallen beträgt vorzugsweise 1 : 1 bis 1 : 10.000, besonders bevorzugt 1 : 2 bis 1 : 1.000, insbesondere 1 : 4 bis 1 : 50.

Das Übergangsmetall ist dabei vorzugsweise ausgewählt aus der VIII- oder IB-Nebengruppe des Periodensystems der Elemente. Bevorzugt sind Co, Rh, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au. Besonders bevorzugte Metalle sind Nickel, Ruthenium, Palladium, Rhodium und Platin. Die Übergangsmetalle können dabei in fein verteilter metallischer Form oder in Form ihrer Salze, Komplexe oder Oxide eingesetzt werden. Vorzugs-

4

weise werden sie in Form wasserlöslicher Salze eingesetzt. Beispiele sind Halogenide wie Chloride, Nitrate oder Salze organischer Säuren wie Acetate. Auch metallorganische Verbindungen wie Acetylacetonate können eingesetzt werden. Es können auch Gemische unterschiedlicher Metalle oder Verbindungen eingesetzt werden, z. B. um bimetallische Cluster herzustellen.

Die Metallsalze oder Metallkomplexe werden in den veresterten Glycidol-Polymerisaten fest gebunden, vorzugsweise irreversibel gebunden.

Nach dem Vermischen beispielsweise mit einer Lösung von Übergangsmetallsalzen können diese zu den entsprechenden Metallen reduziert werden. Die Reduktion kann mit allen geeigneten Reduktionsmitteln wie Kohlenmonoxid oder Wasserstoff durchgeführt werden. Sie kann auch zu Beginn des Einsatzes der erfindungsgemäßen metallhaltigen Assoziate in Hydrierreaktionen durchgeführt werden.

Die metallhaltigen Assoziate liegen vorzugsweise als Kolloide in Lösung vor. Dabei wird vorzugsweise ein organisches Lösungsmittel wie Chloroform, Toluol usw. eingesetzt. Das Kolloid passiert in der Regel eine 0,45 µm Fritte ungehindert und rückstandsfrei. Zur Abtrennung des Kolloids vom Lösungsmittel ist eine Ultrafiltration erforderlich. Durch Entfernen des Lösungsmittels getrocknete Kolloide können problemlos redispersiert werden. Die Ultrafiltration kann auch vorteilhaft zur Abtrennung des Kolloids von den Substraten einer katalytischen Reaktion eingesetzt werden. Das zurückgehaltene Kolloid kann wiederverwendet werden. Die hohe Stabilität von Lösungen der erfindungsgemäßen metallhaltigen Assoziate ist hierbei von Vorteil.

Für ein Palladium-haltiges Assoziat konnten nach einer reduktiven Behandlung durch TEM Metallpartikel mit einer mittleren Größe von etwa 5 nm detektiert werden. Vorzugsweise liegen die nach einer Reduktion erhaltenen Größen der Metallpartikel im Bereich von 0,2 bis 30 nm, insbesondere 0,5 bis 10 nm.

Insbesondere für Palladium als Metall betragen bevorzugte Metallgehalte 3 bis 10 mg Palladium in 100 ml Kolloid, entsprechend einem Gewichtsverhältnis von Palladium zu Polymer von 1 : 10. Allgemein beträgt das Gewichtsverhältnis von Übergangsmetall zu verestertem Glycidol-Polymerisat vorzugsweise 1 : 2000 bis 1 : 5.

Die erfindungsgemäßen metallhaltigen Assoziate können erfindungsgemäß als Katalysatoren, insbesondere als Hydrierkatalysatoren verwendet werden. Dabei können sie in allen geeigneten Hydrieranwendungen eingesetzt werden. Insbesondere werden sie zur Hydrierung von olefinisch oder acetylenisch ungesättigten Verbindungen eingesetzt. Bevorzugte lineare, verzweigte oder zyklische olefinisch ungesättigte Verbindungen weisen 2 bis 50, vorzugsweise 3 bis 30, insbesondere 4 bis 20 C-Atome auf. Bevorzugt liegen eine oder mehrere Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppel- oder Dreifachbindungen vor. Die erfindungsgemäßen metallhaltigen Assoziate können z. B. auch als Katalysatoren für C-C Verknüpfungsreaktionen eingesetzt werden, wie beispielsweise Heck-, Suzuki- oder Stille-Kopplungen oder Hydroformylierungen.

Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Hydrierung von derartig olefinisch oder acetylenisch ungesättigten Verbindungen durch Umsetzung mit Wasserstoff in Gegenwart eines wie vorstehend beschriebenen metallhaltigen Assoziats als Katalysator. Dabei wird der Katalysator bezogen auf das Gewicht der zu hydrierenden Verbindung und das Gewicht des Metalls im Katalysator in einer Menge von 2 bis 0,00001 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 0,001 Gew.-% eingesetzt. Die erfindungsgemäßen metallhaltigen Assoziate können auch zur Herstellung von Heterogen-Katalysatoren verwendet werden. Hierzu wird das kolloidale Metall

DE 101 04 070 A 1

5

auf einen Träger aufgebracht bzw. der Träger damit imprägniert. Dabei können alle geeigneten Träger eingesetzt werden. Bevorzugte Träger sind Kohlenstoff, beispielsweise Aktivkohle, oder Metalloxide wie Al_2O_3 oder SiO_2 .

Die Aufbringung kann durch Tränkung des Trägermaterials mit einer Lösung der erfindungsgemäßen Metallkolloide (metallhaltigen Assoziat) erfolgen. Es können auch Lösungen mehrerer verschiedener Kolloide, beispielsweise mit unterschiedlichen Metallen, eingesetzt werden. Der Aufbringung können sich Trocknungs- und Calcinierungsschritte anschließen. Die Calcinierung erfolgt vorzugsweise bei Temperaturen im Bereich von 100 bis 500°C, besonders bevorzugt 150 bis 300°C. Der Anteil des Metalls am fertigen Katalysator liegt vorzugsweise im Bereich von 0,0001 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,01 bis 10 Gew.-%. Bei der Calcinierung kann das für die Herstellung verwendete Polymer ganz oder teilweise entfernt werden.

Die Erfindung wird nachstehend anhand von Beispielen näher erläutert.

Beispiele

Synthese hypervverzweigter amphiphil modifizierter Poly(glycerin)e

Hypervverzweigte Poly(glycerin)e von enger Molekulargewichtsverteilung wurden durch Polymerisation von Glycidol unter Verwendung von Trimethylolpropan als Initiator gemäß A. Sunder, R. Hanselmann, H. Frey, R. Mülhaupt, *Macromolecules* 1999, 32, 4240–4246 synthetisiert.

Die amphiphile Modifikation erfolgte durch partielle Veresterung der OH-Gruppen mit Carbonsäurechloriden wie in *Angew. Chem.*, s. o., beschrieben. Hierzu wurde unter Schutzgas eine Lösung des trockenen Poly(glycerin)s in der fünfzehnfachen Menge absoluten Pyridins (Masse/Volumen) gelöst, unter Zusatz von ca. 0,3 mol-% (bzgl. OH-Gruppen) N-Methylimidazol. Eine Lösung des Säurechlorides (typischerweise 0,4 bis 0,7 Äquivalente bzgl. OH-Gruppen) in der etwa vierfachen Menge absoluten Toluols (Volumen/Volumen) wurde sodann bei 80°C langsam zugegeben. Sodann wurde das Reaktionsgemisch 15 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde ein Überschuß Kaliumcarbonat zugesetzt. Der Großteil des Pyridins wurde langsam abdestilliert, zur Entfernung von Pyridinresten wurde bei 115°C langsam absolutes Toluol zugetropft. Das Gemisch wurde filtriert und das Toluol im Vakuum abgezogen. Das erhaltene Polymer wurde ggf. durch Dialyse in Chloroform gereinigt.

Aufnahme von Übergangsmetall-Verbindungen

Beispiel 1

9,9 mg Rhodium(III)chlorid-Trihydrat wurden mit einer Lösung von 150 mg eines Polymeren, welches durch Veresterung von ca. 67% der OH-Gruppen eines hypervverzweigten Poly(glycerin)s mit einem durchschnittlichen Polymerisationsgrad von $\text{DP}_n = 63$ mit Palmitoylchlorid erhalten wurde, in etwa 2 ml Chloroform versetzt. Das Gemisch wurde kurz geschüttelt, hierbei nimmt die Lösung bereits eine rötliche Farbe an. Durch Schütteln über Nacht erfolgte vollständige Auflösung zu einer klaren roten Lösung.

In Abwesenheit des Polymeren bleibt das Metallsalz ungelöst.

Beispiel 2

Von einem Teil der Lösung aus Beispiel 1 wurde am Ro-

6

tationsverdampfer das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, und der Rückstand wurde bei 10 mbar für 30 min getrocknet. Das erhaltene klare Öl wurde in Toluol aufgenommen, wobei wiederum eine klare rötliche Lösung erhalten wurde.

Beispiel 3

11,0 mg Palladium(II)chlorid und eine Lösung von 70 mg des in Beispiel 1 verwendeten Polymeren in Chloroform wurden über Nacht geschüttelt. Es wurde eine gelbe Lösung erhalten.

In Abwesenheit des Polymeren bleibt das Metallsalz ungelöst.

Beispiel 4

Von einem Teil der Lösung aus Beispiel 3 wurde am Rotationsverdampfer das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, und der Rückstand wurde bei 10 mbar für 30 min getrocknet. Das erhaltene klare Öl wurde in Toluol aufgenommen, wobei wiederum eine klare Lösung erhalten wurde.

Beispiel 5

19 mg $[\text{HRh}(\text{CO})(\text{L})_3]$ (L – Kalium[(p-(Diphenylphosphino)benzolsulfonat)] wurden unter Zusatz von 80 µl Wasser mit einer Lösung von 2,3 g des auch in Beispiel 1 verwendeten Polymeren in 50 ml Pentan gerührt. Nach wenigen Stunden wurde eine klare Lösung erhalten.

In Abwesenheit des Polymeren bleibt der Rhodiumkomplex ungelöst.

Herstellung von Metallkolloiden

TEM = Transmissionselektronenmikroskopie

Beispiel 6

3,3 mg Palladium(II)acetat und 19 mg des in Beispiel 1 verwendeten Polymeren wurden in 5 ml Toluol gelöst. Die erhaltene klare gelbe Lösung wurde über Nacht auf 60°C erwärmt. Dabei bildet sich eine dunkelbraune klare Lösung. Es wurde keinerlei Abscheidung von elementarem Palladium beobachtet.

Die Größenverteilung des kolloidalen Palladiums wurde aus TEM-Aufnahmen durch Auszählung und Vermessung der einzelnen Cluster bestimmt. Demnach weisen die Palladium-Cluster einen Durchmesser von 2 bis 9 nm, durchschnittlich 5 nm, auf.

Beispiel 7

3,0 mg Palladium(II)acetat und 39,8 mg eines Polymeren, welches durch Veresterung von ca. 60% der OH-Gruppen eines hypervverzweigten Poly(glycerin)s mit einem durchschnittlichen Polymerisationsgrad von $\text{DP}_n =$ mit Palmitoylchlorid erhalten wurde, wurden in 5 ml Toluol gelöst. Die erhaltene klare gelbe Lösung wurde über Nacht auf 60°C erwärmt. Dabei bildet sich eine dunkelbraune klare Lösung. Es wurde keinerlei Abscheidung von elementarem Palladium beobachtet. Bei der Filtration über ein Filter von 0,45 µm Porengröße wurde keinerlei Rückstand beobachtet.

TEM-Aufnahmen zeigen, daß die Palladium-Cluster einen Durchmesser von 1 bis 3 nm, durchschnittlich 2 nm aufweisen.

DE 101 04 070 A 1

7

Beispiel 8

3,0 mg Palladium(II)acetat und 39,8 mg des in Beispiel 7 verwendeten Polymeren wurden in 5 ml Toluol gelöst. Die erhaltene klare gelbe Lösung wurde in einen Kolben mit Teflonventil überführt und unter eine Wasserstoffatmosphäre gesetzt. Die Lösung beginnt sich nach wenigen Minuten langsam zu verdunkeln. Über Nacht wird eine dunkelbraune Lösung erhalten. Es wurde keinerlei Abscheidung von elementarem Palladium beobachtet. Bei der Filtration über ein Filter von 0,45 µm Porengröße wurde keinerlei Rückstand beobachtet.

TEM-Aufnahmen zeigen, daß die Palladium-Cluster einen Durchmesser von 1 bis 4 nm, durchschnittlich von ca. 2 nm aufweisen.

Beispiel 9

3,2 mg Palladium(II)acetat und 50 mg eines Polymeren, welches durch Veresterung von ca. 40% der OH-Gruppen eines hyperververzweigten Poly(glycerin)s mit einem durchschnittlichen Polymerisationsgrad von $DP_n = 84$ mit Octanoylchlorid erhalten wurde, wurden in 6 ml Toluol gelöst. Die erhaltene klare gelbe Lösung wurde in einen Kolben mit Teflonventil überführt und unter eine Wasserstoffatmosphäre gesetzt. Die Lösung beginnt sich nach wenigen Minuten langsam zu Verdunkeln. Über Nacht wird eine dunkelbraune Lösung erhalten. Es wurde keinerlei Abscheidung von elementarem Palladium beobachtet. Bei der Filtration über ein Filter von 0,45 µm Porengröße wurde keinerlei Rückstand beobachtet.

TEM-Aufnahmen zeigen, daß die Palladium-Cluster einen Durchmesser von 1 bis 4 nm, durchschnittlich 2 nm, aufweisen.

Beispiel 10

4,2 mg Palladium(II)acetat und 50 mg des in Beispiel 1 verwendeten Polymeren wurden in 5 ml Toluol gelöst. Die erhaltene klare gelbe Lösung wurde in einen Kolben mit Teflonventil überführt und unter eine Kohlenmonoxidatmosphäre gesetzt. Die Lösung beginnt sich nach wenigen Sekunden zu verdunkeln, innerhalb einiger Minuten wird eine dunkle Lösung erhalten. Die Lösung wurde über Nacht unter der CO-Atmosphäre belassen. Es wurde keinerlei Abscheidung von elementarem Palladium beobachtet.

Auch nach mehr als sechswöchigem Stehen bei Raumtemperatur wurde keinerlei Metallabscheidung beobachtet.

Beispiel 11

3,0 mg Palladium(II)acetat und 38 mg des in Beispiel 1 verwendeten Polymeren wurden in 5 ml Toluol gelöst. Die erhaltene klare gelbe Lösung wurde in einen Kolben mit Teflonventil überführt und unter Kohlenmonoxidatmosphäre gesetzt. Die Lösung beginnt sich nach wenigen Sekunden zu Verdunkeln, innerhalb einiger Minuten wird eine dunkle Lösung erhalten. Die Lösung wurde über Nacht unter CO-Atmosphäre belassen. Es wurde keinerlei Abscheidung von elementarem Palladium beobachtet.

Auch nach mehr als sechswöchigem Stehen bei Raumtemperatur wurde keinerlei Metallabscheidung beobachtet.

Beispiel 12

Die toluolische Lösung aus Beispiel 4 wurde in einen Kolben mit Teflonventil überführt, und unter eine Kohlenmonoxidatmosphäre gesetzt. Nach wenigen Sekunden nahm

8

die gelbliche Farbe der Lösung ab, und die Lösung verdunkelte sich. Es trat keinerlei Abscheidung von elementarem Palladium auf.

Einsatz in der Katalyse

Beispiel 13

4 ml Cyclohexen und 0,5 ml der Metallkolloid-Lösung aus Beispiel 11 wurden in einem Glaskolben unter einem Überdruck von 1 bar mechanisch geschüttelt. Zur Verfolgung der Umsetzung wurden in periodischen Abständen Proben genommen und gaschromatographisch untersucht. Nach 2,5 Stunden betrug der Umsatz etwa 15%, nach 12 Stunden über 50%, nach 25 Stunden etwa 90%.

Es wurde keinerlei Abscheidung von Palladiummetall beobachtet.

Beispiel 14

Eine Kolloid-Lösung wurde analog Beispiel 11 unter Einsatz von 15,3 mg Palladium(II)acetat, 186 mg Polymer und 17 ml Toluol dargestellt.

1 ml der klaren, dunklen Kolloidlösung wurde in einem Glaskolben mit 2,4 g Cyclohexen unter einem Überdruck von 0,45 atm Wasserstoff mechanisch geschüttelt. Zur Verfolgung der Umsetzung wurden in periodischen Abständen Proben genommen und gaschromatographisch untersucht. Nach 5 h 45 min betrug der Umsatz von Cyclohexen zu Cyclohexan 75%.

Die flüchtigen organischen Bestandteile wurden am Rotationsverdampfer im Vakuum abgezogen, und das verbleibende dunkle, klare Öl wurde bei 40°C und 30 mbar getrocknet.

Es wurden 2,1 g Cyclohexen und 4,5 g Toluol zugesetzt. Es wurde eine klare dunkle Lösung erhalten ohne jegliche Ablagerung von Palladiummetall. Die Lösung wurde in einem Glaskolben unter einem Überdruck von 0,45 atm Wasserstoff geschüttelt. Zur Verfolgung der Umsetzung wurden in periodischen Abständen Proben genommen und gaschromatographisch untersucht. Nach 4 h 10 min betrug der Umsatz von Cyclohexen zu Cyclohexan 73%.

Die flüchtigen organischen Bestandteile wurden am Rotationsverdampfer im Vakuum abgezogen, und das verbleibende dunkle, klare Öl wurde bei 40°C und 30 mbar getrocknet.

Das Öl wurde wiederum in 2,1 g Cyclohexen und 5,5 g Toluol gelöst. Es wurde eine klare dunkle Lösung erhalten, ohne jegliche Ablagerung von Palladiummetall. Die Lösung wurde in einem Glaskolben unter einem Überdruck von 0,45 atm Wasserstoff geschüttelt. Zur Verfolgung der Umsetzung wurden in periodischen Abständen Proben genommen und gaschromatographisch untersucht. Nach 3 h 45 min betrug der Umsatz von Cyclohexen zu Cyclohexan 53%. Nach 5 h 45 min wurde die Reaktion abgebrochen, die flüchtigen organischen Bestandteile wurden am Rotationsverdampfer im Vakuum abgezogen, und das verbleibende dunkle, klare Öl wurde bei 40°C und 30 mbar getrocknet.

Ein Teil des Öls wurde in THF gelöst. Eine Untersuchung durch Gelpermationschromatographie zeigt im Vergleich zu dem bei der Herstellung des Metallkolloides eingesetzten Polymeren keine Änderung des Molekulargewichtes.

Ein anderer Teil des Öles wurde in Deuteriochloroform gelöst. Eine Untersuchung durch ^1H -NMR-Spektroskopie zeigt keine Änderung der Zusammensetzung im Vergleich zu dem bei der Herstellung des Metallkolloides eingesetzten Polymeren.

DE 101 04 070 A 1

9

Beispiel 15

Eine klare, dunkle Lösung, enthaltend 6,4 g Cyclohexen, 10,3 g Cyclohexan, 9,3 g Toluol und 1 ml einer analog zu Beispiel 11 unter Einsatz von 15,3 mg Palladium(II)acetat, 186 mg Polymer und 17 ml Toluol dargestellten Kolloidlösung wurde unter 10 atm Druck über eine lösungsmittelstabile Ultrafiltrationsmembran (Firma Koch Membrane Systems, Typ MPF-50) filtriert. Es wurde ein klares, farbloses Filtrat erhalten. Nach Zusatz von Toluol in die Filtrationskammer wurde nachgespült, und sodann wurde die in der Filterkammer verbliebene klare dunkle Lösung entfernt. Auf der Membran wurde keine Ablagerung von Palladiummetall erkennbar.

Beispiel 16

Eine klare dunkle Lösung, enthaltend 2,4 g Cyclohexen, 2,6 g Cyclohexan, 6,7 g Toluol und 1,5 ml der Kolloid-Lösung aus Beispiel 11 wurde in einem Dialyseschlauch (von Sigma-Aldrich, benzoxylierte Cellulose, angegebener MWCO 1000) gegen 500 ml Toluol dialysiert. Nach 4 h wurde n-Octan als Standard zu der äußeren Lösung zugesetzt. Die gaschromatographische Untersuchung einer Probe zeigt, daß sich 70% des Cyclohexens und des Cyclohexans in der äußeren Lösung befinden. Nach 40 h wurde die Dialyse abgebrochen. Die äußere Lösung war unverändert farblos, es war keine Änderung der Intensität der Farbe der inneren Lösung erkennbar, von der inneren Lösung wurden am Rotationsverdampfer die flüchtigen organischen Bestandteile entfernt. Es wurde ein klares dunkles Öl erhalten, welches bei 40°C und 20 mbar getrocknet wurde. Das Öl konnte in Toluol wieder vollständig zu einer klaren dunklen Lösung gelöst werden ohne Ablagerung von Palladiummetall.

Patentansprüche

1. Metallhaltige Assoziate aus statistisch verzweigten Glycidol-Polymerisaten mit einem mittleren Molekulargewicht M_w von 200 bis 30.000 und einem Verzweigungsgrad von 15 bis 85%, in denen 20 bis 95 mol-% der Hydroxylgruppen mit C_{4-30} -Fettsäuren verestert sind, mit Übergangsmetallen der Gruppen VIB, VIIB, VIII, IB oder IIB des Periodensystems der Elemente oder Salzen, Komplexen oder Oxiden davon.
2. Metallhaltige Assoziate aus statistisch verzweigten Copolymerisaten von Glycidol mit maximal 50 mol-% von einem oder mehreren der Comonomere Ethylenoxid, Propylenoxid, Butenoxid, Butadienmonoxid, Hexenoxid, Styroloxid, Cyclohexenoxid, Cyclopentenoxid, Hexadecenoxid, Benzyloxiran, Allylglycidylether, Isopropylglycidylether, Phenylglycidylether, Benzylglycidylether, Nonylphenylglycidylether, Octylglycidylether, Decylglycidylether oder Methylglycidylether mit einem mittleren Molekulargewicht M_w von 200 bis 30.000 und einem Verzweigungsgrad von 15 bis 85% bezogen auf die Glycidol-Einheiten, in denen 5 bis 99 mol-% der Hydroxylgruppen mit C_{4-30} -Fettsäuren verestert sind, mit Übergangsmetallen der Gruppen VIB, VIIB, VIII, IB oder IIB des Periodensystems der Elemente oder Salzen, Komplexen oder Oxiden davon.
3. Metallhaltige Assoziate nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil an Comonomer 5 bis 50 mol-% beträgt.
4. Metallhaltige Assoziate nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Glycidol-Polymerisate eine Polydispersität M_w/M_n von weniger als 2 aufweisen.

10

5. Metallhaltige Assoziate nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß 50 bis 80 mol-% der Hydroxylgruppen verestert sind.
6. Metallhaltige Assoziate nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Molverhältnis von Hydroxylgruppen zu Übergangsmetallen 1 : 2 bis 1 : 10.000 beträgt.
7. Metallhaltige Assoziate nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Übergangsmetall ausgewählt ist aus der VIII- oder IB-Nebengruppe des Periodensystems der Elemente.
8. Metallhaltige Assoziate nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Glycidol-Polymerisat ausgehend von aliphatischen Polyolen mit mindestens zwei Hydroxylgruppen oder Aminverbindungen mit mindestens einer Aminogruppe aufgebaut ist.
9. Verfahren zur Herstellung von metallhaltigen Assoziaten nach einem der Ansprüche 1 bis 8 durch
 - (1) Verestern der statistisch folgeverzweigten Glycidol-Polymerisate mit C_{4-30} -Fettsäuren oder deren reaktiven Derivaten und
 - (2) Vermischen einer Lösung der veresterten Glycidol-Polymerisate aus Stufe (1) mit den Übergangsmetallen oder deren Salzen, Komplexen oder Oxiden.
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß in Stufe (2) mit Übergangsmetallsalzen vermischt wird, die nachfolgend
 - (3) zu den entsprechenden Metallen reduziert werden.
11. Verfahren zur Herstellung von metallhaltigen Assoziaten nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Glycidol-Polymerisation in Abwesenheit eines Lösungsmittels erfolgt.
12. Verwendung von metallhaltigen Assoziaten gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8 als Hydrierkatalysatoren oder zur Herstellung von Trägerkatalysatoren.
13. Verfahren zur Hydrierung von olefinisch oder acetylenisch ungesättigten Verbindungen durch Umsetzung mit Wasserstoff in Gegenwart eines Katalysators, dadurch gekennzeichnet, daß als Katalysator metallhaltige Assoziate gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8 eingesetzt werden.
14. Verfahren zur Abtrennung von metallhaltigen Assoziaten nach einem der Ansprüche 1 bis 8 von niedermolekularen Verbindungen durch Ultrafiltration.

GERMAN PATENT PUBLICATION

TRANSLATION OF ABSTRACT

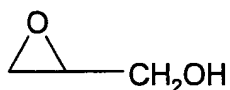
DE-101 04 070 A1

Application Date: 01/29/2001

Publication Date: 08/02/2001

METAL CONTAINING CLUSTERS OF GLYCIDOL-POLYMERS

The application relates to metal containing clusters of glycidol polymers, glycidol being a compound of the formula



which are formed with a transition metal of the groups VI B, VII B, VIII B, I B or II B of the Periodic Table of Elements, or salts or complexes, or oxides thereof. The clusters have a molecular weight of from 200 to 30,000 g/mol and a degree of branching of from 15 to 85 %, and wherein 20 to 95 % of the free OH groups are esterified with a C₄- to C₃₀-carboxylic acid.